

環境を守る水対策に関する研究

環境モニタリングシステムの開発に関する研究

—— 環境調和型材料による有害物質の除去およびそれらの 高感度モニタリング法の開発に関する研究 ——

南 澤 宏 明 (教養・基礎科学系)

1. はじめに

固相抽出法は固相(各種吸着体)を用いて、試料中の目的成分を抽出、濃縮する方法である。すなわち、試料中の目的成分を化学的親和性の高い固相に捕捉させ、次に、目的成分と化学的親和性の高い少量の溶離液を用いて固相から目的成分を溶出させる方法で、その溶離液中の目的成分濃度を黒鉛炉原子吸光分析法などで測定する。最近では、この溶離操作を行わずに目的成分を捕捉した固相を直接測定する方法も提案されている。その他、試料中の夾雑物を固相に保持させて目的成分を溶出させる方法もあるが、この方法は分離濃縮というよりも水質などの浄化に用いられている。本研究では容易に調製可能なポリウレタンフォーム (PUF) およびアルギン酸ナトリウムを用いたマイクロカプセルを固相とした重金属類の吸着について検討を行った。

2. 実験

2. 1 装置

ICP 発光分光分析装置: エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 SPS3100 型を使用した。

pH メーター: 日立・堀場製 M-8L 型を使用した。

攪拌機: 岩城硝子製 TM-152 型を使用した。

超音波洗浄器: アズワン製 超音波洗浄器を使用した。

2. 2 試薬

アルギン酸ナトリウム: 和光純薬工業製 一級試薬アルギン酸ナトリウムを適宜純水(または酢酸)で溶解し、アルギン酸ナトリウム溶液として使用した。

塩化カルシウム: 和光純薬工業製 特級試薬塩化カルシウム(粒状)を適宜純水で溶解し、塩化カルシウム溶液を調製し使用した。

カオリンおよびカオリナイトはそれぞれ、和光純薬工業製生化学用および日本粘土学会提供の標準試料を使用した。

その他の試薬はすべて試薬特級または精密分析用を使用した。

なお、研究で用いた水は、オルガノ株式会社製 PURIC-MXII 超純水装置により精製した純水を用いた。

2. 3 HCl 処理 PUF の作成

今回は軟質 PUF を使用した。4-4-ジフェニルメタンジイソシアネートと変性ポリオールを重量比 1:1 で合成した。合成から 24 時間後、ミキサーを用いて細かく粉碎したものを水で洗浄した。PUF に所定量の 3M-HCl を加え 10 分間超音波洗浄をかけ HCl 処理を行った。その後、過剰な塩酸を完全除去するために、ろ液に硝酸銀 (AgNO_3) を加え、ろ液が白濁しなくなるまで洗浄した。洗浄後、吸引ろ過により水分を除去し、 50°C で 24 時間乾燥したものを試料とした。

2. 4 マイクロカプセルの作成

フミン酸は土壌または石炭質中に存在するアルカリに可溶酸に不溶の無定形酸性有機質で、多くの官能基が様々な金属と結合するため、フミン酸含有アルギン酸ビーズを作成した。フミン酸を dil. NaOH に溶解後、アルギン酸ナトリウム 5.0g を溶解させた。この溶液をキャピラリーを用いて 5% 塩化カルシウム溶液に滴下した。純水で洗浄後、 70°C で 24 h 乾燥したものをフミン酸含有アルギン酸ビーズとした。同様にフミン酸の代わりに Pb(II) と錯体を生成

しやすいペクチンを固定化したペクチン含有アルギン酸ビーズや玄米ふ含まれるフィチン酸を固定したフィチン酸含有アルギン酸ビーズも作成した。

2. 5 吸着実験

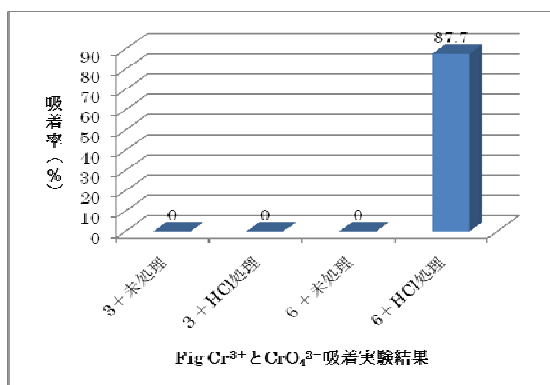
所定の pH の 10ppm[CrO₄²⁻]溶液 50ml に HCl 処理 PUF を 1.000g を入れ、30 分間超音波洗浄機で振動させて金属イオンを吸着させた後、フィルターユニットを用いて溶液の一部を採取し、残存[CrO₄²⁻]濃度を ICP-AES を用いて測定し、吸着前後の濃度差から HCl 処理 PUF の [CrO₄²⁻]吸着能を調べた。Cr(III)についても同様の実験を行い、結果を比較した。

フミン酸含有アルギン酸ビーズおよびペクチン酸含有アルギン酸ビーズを用いた吸着実験は [CrO₄²⁻]溶液の代わりに Pb(II)溶液を、HCl 処理 PUF の代わりにこれらのマイクロカプセル 0.1g を用いて行った。同様にフィチン酸含有アルギン酸ビーズを用いた吸着実験では希土類元素を用いて検討を行った。また、カオリンやカオリナイトを用いた吸着実験では Ce を対象にして実験を行った。

3. 結果および考察

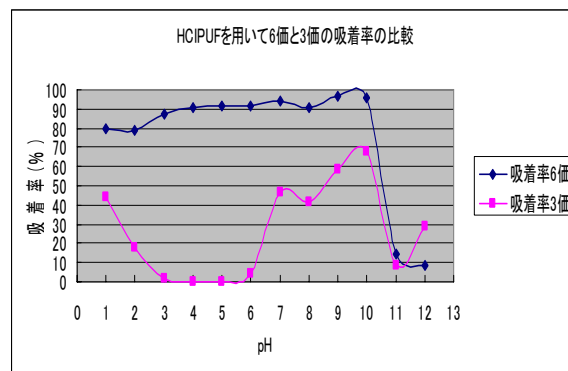
3. 1 吸着実験

[CrO₄²⁻]に対して未処理の PUF は全く吸着は認められなかったが、HCl 処理 PUF は高い吸着能を示した。Cr(III)は HCl 処理 PUF および未処理 PUF に全く吸着されなかった。

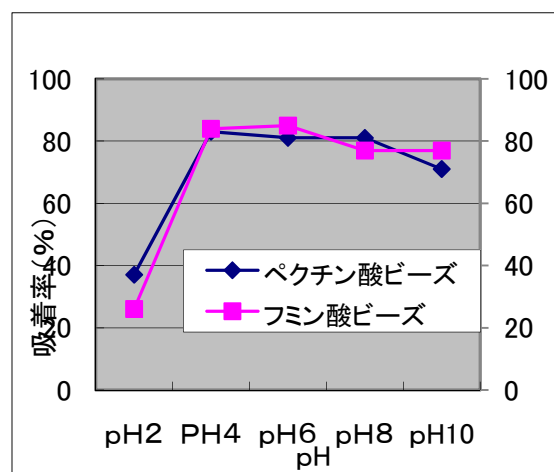
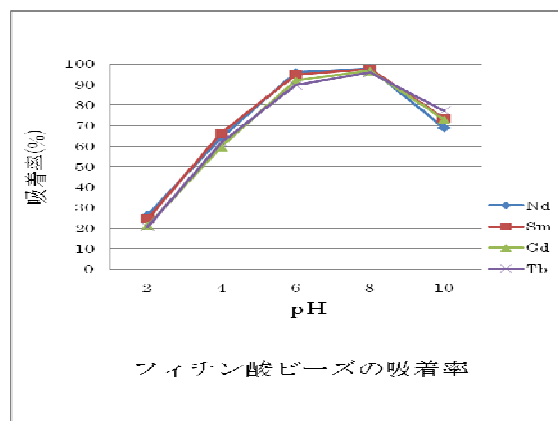


つぎに、HCl 処理 PUF を用いて、水相の pH の違いによる [CrO₄²⁻]と Cr(III)の吸着挙動の違いを詳細に検討した。その結果、Cr(III)はすべての pH 領域で吸着されないのではな

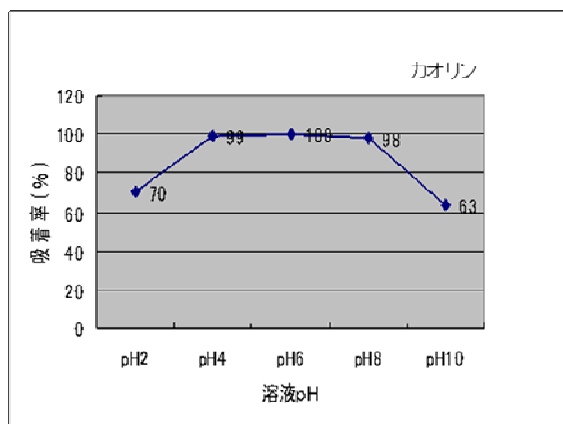
く、pH3.0-6.0 の範囲では全く吸着されないが、その他の pH 範囲ではある程度の吸着が認められたため、pH3.0-6.0 の範囲で操作を行うことで [CrO₄²⁻]と Cr(III)の分別が可能になる。



一方、フィチン酸含有アルギン酸ビーズでは pH6.0-9.0 の範囲で良好に希土類元素を、ペクチン酸含有アルギン酸ビーズおよびフミン酸含有アルギン酸ビーズはいずれも pH3.0-7.0 の範囲で良好に Pb(II)を吸着した。



また、カオリンを用いた吸着実験では pH4.0-8.0 の範囲で良好に Ce を吸着した。

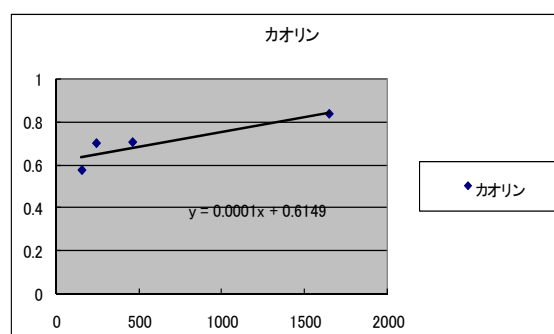
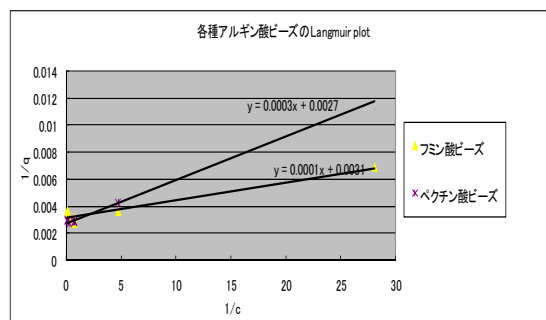


カオリンの表面電荷はシラノールとアルミノールのプロトン化や脱プロトン化を合わせて決定され、粘土鉱物の結晶端面では接触している pH が高くなると表面は負電荷が優勢となり、pH が低くなると正電荷が優勢になる。このような変異電荷はカオリン、カオリナイト、アロフェン、イモゴライト等、電荷が粒子表面の水酸基に生ずる粘土鉱物や金属酸化鉱物・水酸化鉱物で主要な表面電荷発現の源となっている。

化学処理アルギン酸ビーズの吸着能を調べるためにペクチン酸含有アルギン酸ビーズおよびフミン酸含有アルギン酸ビーズを用いて吸着等温線を作成した。実験は pH5.0, 吸着時間 24 時間, Pb(II)濃度 1ppm~10000ppm で行った。得られた結果は Langmuir 式に従って検討を行った。Langmuir 式における二つのパラメーター, b : 吸着剤 1g 当たりの最大吸着量 (mg/g), K : 吸着平衡定数(ml/mg)からこれらの吸着体の評価ができる。特に, K の値が大きいほど吸着サイトの吸着力が強いことを示している。最大吸着量 b と吸着平衡定数 K は, それぞれ, ペクチン酸処理アルギン酸ビーズが 384.6mg/g, 43.3ml/mg, フミン酸処理アルギン酸ビーズが 370.37mg/g, 31.0ml/mg となった。これらの実験結果より, ペクチン酸処理アルギン酸ビーズおよびフミン酸アルギン酸ビーズが Pb(II)の吸着体として有効であることが示唆される。フィチン酸含有アルギン酸ビーズも良好に希土類元素を吸着した。

カオリンについても上記と同様に吸着実験

を行い, Langmuir 式に従って結果を整理した。その結果, 二つのパラメーターは, $b = 1.63\text{mg/g}$, $K = 51.8\text{ml/mg}$ であった。



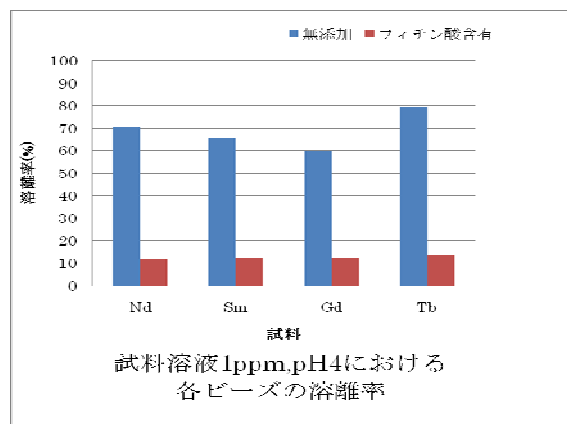
3. 2 溶離および溶解実験

各種吸着体に各種吸着体に吸着された重金属類を GFAAS や ICP-AES などの分析装置で測定するためには吸着体からの重金属類の溶出または重金属類を吸着した吸着体の溶解などの操作が必要である。

未処理のアルギン酸ビーズに吸着した希土類金属は 1~3M-HCl の希酸で 70%程度溶離することが出来たが, フィチン酸含有アルギン酸ビーズに吸着した希土類金属はほとんど溶離することが出来なかった。ペクチン酸含有アルギン酸ビーズやフミン酸含有アルギン酸ビーズでも同様な傾向が見られた。これらの結果より, 化学処理アルギン酸ビーズは高感度モニタリング法の予備濃縮における固相抽出剤としての使用は困難であることが示唆され, これらについては重金属類の濃縮剤 (除去剤) として使用することとする。なお, Ce を吸着したカオリンは HCl および HNO₃ に容易に溶解したが, 本研究では測定時における空試験値が低く Ce の吸光値への影響が最も少なかった HCl を溶解液とし, その濃度は溶解性および測定時の装置への影響を考慮して 2.5M とした。酸濃度

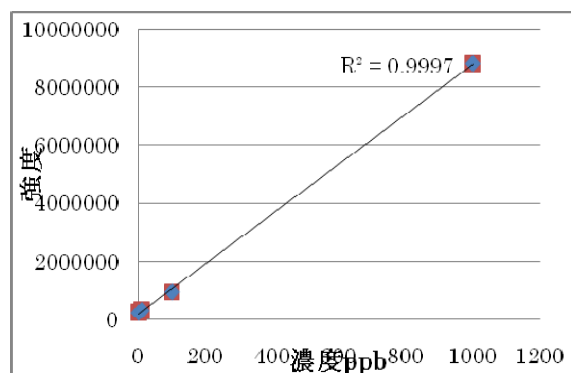
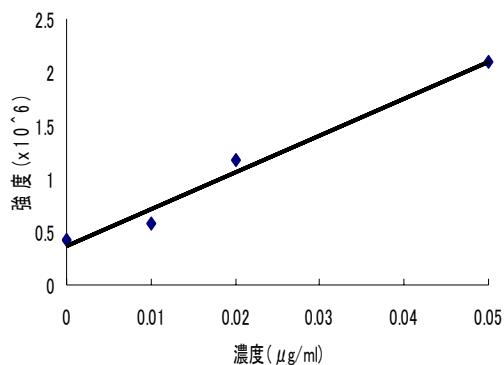
が薄ければ粘土化合物の溶解が不十分になり測定誤差の原因になる。また、濃度が高ければドレインやチャンバーなどの耐久性に影響を与えることから 2.5M-HCl を溶解液とした。

なお、HCl 処理ポリウレタンフォームでは 3M-HNO₃ が溶離液として有効であった。



3. 4 検量線

カオリンを用いたときの検量線を示す。図より 0.01 ~ 0.05 μg / m l の極低濃度範囲で良好な検量線が得られ、粘土化合物の ICP-AES における予備濃縮剤としての可能性を見出すことができた。



同様に、HCl 処理ポリウレタンフォームを用いて [CrO₄²⁻] の検量線を作成した。10ppb から 1000ppb の範囲で直線関係が得られた。

4. まとめ

種々の吸着体を調製し、重金属類および希土類金属の分離濃縮について検討を行った。化学修飾アルギン酸ビーズは重金属類や希土類金属を効率良く吸着濃縮することができ、しかも、容易に溶出されないことから、有害な重金属類については除去剤としても使用が期待できる。カオリンは Ce の分離濃縮に有効であり、Ce を吸着したカオリンを少量の 2.5M-HCl に溶解させ、溶解液中の Ce 濃度を ICP-AES で測定することで極微量の Ce の定量が可能になった。HCl 処理ポリウレタンフォームは [CrO₄²⁻] の選択的な吸着に有効であり、吸着した [CrO₄²⁻] は 3M-HNO₃ に溶離されるため、溶離液中の [CrO₄²⁻] 濃度を ICP-AES で測定することで極微量の [CrO₄²⁻] の定量が可能になった。